

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08L 97/00, 89/02, 97/02</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/08594</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>30. März 1995 (30.03.95)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/03131</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, SI, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>17. September 1994 (17.09.94)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>P 43 31 747.2 20. September 1993 (20.09.93) DE</b>			
(71)(72) Anmelder und Erfinder: <b>WÜNNING, Paul [DE/DE]; Zum Hebsack 3, D-78244 Gottmadingen (DE).</b>			
(72) Erfinder: <b>WÜNNING, Marcus; Danzigerweg 5, D-73061 Ebersbach (DE).</b>			
(74) Anwälte: <b>BLUM, Rudolf, E. usw.; E. Blum &amp; Co., Vorderberg 11, CH-8044 Zürich (CH).</b>			
(54) Title: <b>DECOMPOSABLE AND COMPOSTABLE NATURAL SUBSTANCE GRANULATE OF PRIMARILY LATE-GROWTH RAW MATERIALS</b>			
(54) Bezeichnung: <b>VERROTT- UND KOMPOSTIERBARES NATURSTOFF-GRANULAT AUS ÜBERWIEGEND NACHWACHSENDEN ROHSTOFFEN</b>			
(57) Abstract			
The description relates to a natural substance granulate consisting essentially of lignin derivatives and protein or protein derivatives and possibly a few additives like fillers, softeners, colouring pigments, blowing agents and plasticisers. The description also relates to the representation and further processing into mouldings of the natural substance granulates of the invention.			
(57) Zusammenfassung			
Beschrieben wird ein Naturstoff-Granulat im wesentlichen aus Lignin bzw. Lignin-Derivaten, sowie Protein bzw. Protein-Derivaten und gegebenenfalls einiger Additive, wie Füllstoffe, Weichmacher, Farbpigmente, Porenbildner und Flexibilisatoren. Darüberhinaus wird die Darstellung und Weiterverarbeitung zu Formkörpern der erfundungsgemäßen Naturstoff-Granulaten beschrieben.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mail	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Verrott- und kompostierbares Naturstoff-  
Granulat aus überwiegend nachwachsenden Rohstoffen**

5

Die Erfindung betrifft ein verrott- und kompostierbares Naturstoff-Granulat aus überwiegend nachwachsenden Rohstoffen, aus dem in thermoplastischen Spritzgießverfahren Formteile aller Art hergestellt werden können, sowie das Verfahren zur Herstellung derselben.

Formteile, Gebrauchsgegenstände und Industriewerkstoffe werden gegenwärtig zu einem überwiegenden Teil aus synthetischen Kunststoffen hergestellt, d.h. aus einem Werkstoff, der prinzipiell aus synthetisierten organischen Polymeren besteht. Je nach Anforderungen, Auswahl der Komponenten sowie den Reaktionsbedingungen sind so eine Vielzahl von Elastomeren, Duroplasten und Thermoplasten hergestellt worden. Neben den vielfältigen Vorteilen der synthetischen Kunststoffen, wie die leichte Formgebung und wirtschaftliche Verarbeitbarkeit zur Massenfertigung, der hohen Beständigkeit gegenüber Verrottung und letztendlich das breite Angebot preiswerter Rohstoffe, erwiesen sich gerade letztere in jüngster Zeit auch als problematisch.

Kunststoffe werden in vielen Fällen zur Herstellung von kurzlebigen Wirtschaftsgütern eingesetzt und stellen ein gravierendes Abfallbeseitigungsproblem dar. Auch die Wiederverwertung (Recycling) ist mit großen Schwierigkeiten hinsichtlich der Trennung der verschiedenen Kunststoffe und infolgedessen mit erheblichen Kosten verbunden. Schließlich stellt sich die grundsätzliche Frage der Begrenztheit der Erdölreserven, des prinzipiellen Rohstoffs, der die Grundlage der Kunststoffsynthese bildet.

- Daher ergab sich der Wunsch verstrkrt nach 5  
kologischeren, d.h. biologisch abbaubaren bzw. kompos-  
tierbaren Materialen zu suchen, mit Materialeigenschaf-  
ten, die mit denen der synthetischen Kunststoffe verglei-  
chbar sind. Insbesondere biologisch synthetisierte Polymere,  
wie Cellulose, Stärke, Proteine etc., die den Vor-  
teil besitzen regenerierbar zu sein, d.h. die beliebig  
nachwachsen können und auch biologisch abbaubar, bzw.  
kompostierbar sind, sind von besonderem Interesse. Dabei  
10 sind insbesondere kompostierbare Naturstoff-Polymeren von  
vorrangigem Interesse, da sie im Unterschied zu biolo-  
gisch abbaubaren Materialen über einen zum Teil wesent-  
lich kürzeren Zeitraum, in der Regel unter Wrmeentwick-  
lung, vorzugsweise aerob, rückstandslos abgebaut werden.  
15 Demgegenüber beanspruchen biologisch abbaubare Materialen  
für den Zerfall einerseits über wesentlich längere Zeit-  
räume, eher anaerobe Bedingungen und zerfallen zum Teil  
nur zu 60%, d.h. sie hinterlassen Rückstände.
- 20 Im Interessenbereich der erneuerbaren bzw.  
nachwachsenden Rohstoffe sind Kunststoffe auf der Grund-  
lage von abgewandelten Naturstoffen schon seit langem  
bekannt. Duroplaste aus Casein-Kunststoffen sowie Thermo-  
plaste aus Cellulose-Nitraten, -Acetaten, -Ester und -  
25 Ether sind Stand der Technik. Entsprechende Formteile aus  
Kunststoff-Granulaten auf der Basis von Cellulose-Deriva-  
ten werden unter dem Namen "Bioceta" vertrieben. Auf der  
Basis von Stärke sind insbesondere von der Firma "Novon  
Polymers AG/Warner-Lambert Comp." hochwertige natürliche  
30 Kunststoffe auf den Markt gebracht worden. Die entspre-  
chende technische Lehre zur Herstellung von Formteilen aus  
natürlichen Polymeren ist unter anderem in den Patent-  
schriften EP-90600 und DE 3827061/C1 offenbart worden.
- 35 Die bekannten natürlichen Kunststoffe (z.B.  
auf Gelatine-Basis) weisen allerdings einige erhebliche  
Nachteile auf, wie z.B. die hohe Feuchtigkeitsempfind-

lichkeit, die durch ihre Neigung Wasser stark aufzunehmen (Hygroskopie) entsteht und durch Zusatz von Weichmachern eher zunimmt. Dadurch verlieren solche natürlichen Kunststoffe über ihre Formstabilität, die bei den synthetischen Kunststoffen besonders geschätzt werden. Darüberhinaus werden zu ihrer Herstellung anhaltend hohe Verfahrenstemperaturen ( $>180^{\circ}\text{C}$ ) in Anspruch genommen, so daß der Energiebedarf vergleichsweise hoch ausfällt. Letztendlich sind die Materialkosten zwischen 10 bis 15 mal höher als die der synthetischen Kunststoffe, so daß die natürlichen Kunststoffe vom Markt als global zu kostenintensiv beurteilt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war infolgedessen die Bereitstellung eines kompostierbaren (rückstandslos abbaubaren) Naturstoff-Granulats aus nachwachsenden Rohstoffen, das eine vergleichsweise energieschonende thermoplastische Verarbeitung in herkömmlichen Kunststoff-Verarbeitungsmaschinen erlaubt. Dabei sollte es möglich sein, gegebenenfalls Parameter, wie die Dichte des Materials sowie seine Feuchtigkeitsresistenz zu variieren, ohne daß dabei die Kompostierbarkeit des letztendlichen Formkörpers verloren gehen sollte. Insbesondere sollte den synthetischen Kunststoff-Granulaten ein wirtschaftlich konkurrenzfähiges Naturstoff-Granulat gegenübergestellt werden, das neben dem ökologischen Aspekt auch unter wirtschaftlichem Gesichtspunkt interessant sein sollte.

Diese Zielvorstellung wird erfindungsgemäß durch ein Naturstoff-Granulat auf der Basis eines Gemisches von Lignin- bzw. Lignin-Derivates und einem Protein, bzw. Protein-Derivates gelöst. Lignin ist ein hochmolekulares, aromatisches (polyphenolisches) Makromolekül, das in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und so zu Holz werden läßt. Bei der Zellstoffgewinnung fällt Lignin in großen Mengen als

Nebenprodukt an. Lignin kann in der vorliegenden Erfindung in Pulverform oder, beispielsweise in zweiwertigen Alkoholen (z.B Glycol), gelöst eingesetzt werden.

Das Protein-Derivat, kann ein einfaches Gelatine-Hydrolysat sein, d.h. ein sich aus saurem Verkochen ergebendes Kollagen. In einer bevorzugten Ausführung werden Proteide, insbesondere Phosphoproteide (z.B. Casein) verwendet. Phosphoproteide enthalten neben einem Proteinanteil, eine Phosphorsäure-Gruppe in veresterter Form als prosthetische Gruppe. Die Sphäroproteine, Skleroproteine sowie Proteide verfügen über eine 3-dimensionale Tertiärstruktur, die durch eine Vielzahl von Wechselwirkungen, wie z.B. Disulfidbrücken, Dispersions-, Coulomb-Wechselwirkungen und insbesondere aber die inter- bzw. intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zustandekommen und verfügen nicht über die erforderlichen thermoplastischen Eigenschaften, die für das gewünschte Naturstoff-Granulat erforderlich sind. Gleiches gilt für das Lignin bzw. die Lignin-Derivate, die mit einer polyphenolischen Struktur einen zum Teil 3-dimensionalen Vernetzungsgrad aufweisen, der eher den Duroplasten als den Thermoplasten zuzuordnen ist. Infolgedessen müssen sowohl das Lignin bzw. die Lignin-Derivate, als auch das Protein bzw. die Protein-Derivate einer stereochemischen Modifikation unterworfen werden, die durch Aufbrechen der 3-dimensionalen Tertiär-Struktur zugunsten einer zweidimensionalen thermoplastischen Sekundär-Struktur erreicht wird. Dies wird erfindungsgemäß durch eine saure Vorbehandlung des Gemisches aus Lignin bzw. der Lignin-Derivate und der Proteine bzw. der Protein-Derivate bewältigt. Diese besteht darin, daß die gegebenenfalls alkalischen, wasserunlöslichen Ausgangsprodukte in einer organischen Säure, insbesondere Essigsäure, bei einer Temperatur von +20 bis +90°C und Drücken zwischen 0.1 bis 60 bar zu einer Emulsion gebracht, nach erfolgter Zeitreaktion, d.h. erfolgter stereochemischer Modifikation, ausgefällt und an-

schließend zu einer Schmelze überführt werden. Die Temperatur und Druckverhältnisse hängen im wesentlichen von der eingesetzten Säure, der Konzentration und zugegebenen Menge derselben ab. Die modifizierte Form des Lignin-  
5 bzw. Lignin-Derivates sowie des Proteins bzw. des Protein-Derivates entsteht in einer Zeitreaktion, die zwischen 45 und 420 Sekunden dauern kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das  
10 Protein-Derivat bei einer Temperatur von +80 bis +85°C mit 0.5-20%iger Essigsäure vermischt, wobei die für die Tertiär-Struktur verantwortlichen Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen werden und die gewünschte Sekundär-Struktur entsteht. Je nach Anforderung an das Naturstoff-  
15 Granulat werden im thermoplastischen Umwandlungsprozess unterschiedliche Anteile an Protein-Derivat mit dem Alkali-Lignin vermischt, gegebenenfalls auch endotherm reagierende Expansionsmittel (z.B. Treibmittel auf der Basis von Bicarbonaten), Flexibilisatoren (z.B. Natur-Latex),  
20 Füllstoffe (vorzugsweise mechanisch vorbehandelte Naturfasern wie z.B. C<sub>4</sub>-Pflanzen), natürliche Farbpigmente (zur Farbgebung) und Weichmacher (Wasser oder Alkohole) zugemischt werden. Da das Lignin in sekundären Alkoholen (z.B. Glycol) aufgelöst einsetzbar ist, ist somit geeigneterweise der Weichmacher von Anfang an vorhanden. Als  
25 Füllstoffe können zwar auch die anorganischen Extender (z.B. Kreide, Talk, Kieselerde) verwendet werden, im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit, insbesondere der Kompostierbarkeit sind aber die organisch-pflanzlichen  
30 Füllstoffe wie Strohfasern, Nadelholzextrakte (ohne Rinde) insbesondere aber Schilfgrasfasern bevorzugt.

Zur Herstellung des Naturstoff-Granulats werden die oben genannten Ausgangsstoffe nach für den Fachman bekannten Verfahren, z.B. in Extrudern vermischt wobei nach der Zeitreaktion, d.h. nach 45 bis 420 Sekunden bei einer Prozeßtemperatur von mindestens +95°C (nicht

mehr als +125°C) die überschüssige Essigsäure abgedampft wird und eine homogene Schmelze entsteht. Die Schmelze wird anschließend durch einen Düsenkopf mit einem Druck zwischen 50 und 500 bar (abhängig vom Anteil der Naturfasern) gepreßt und erstarrt nach Konditionierung zu einem Halbzeug (Strangguß), das zum Granulat mittels einer mechanischen Zerkleinerungsmaschine weiterverarbeitet wird.

Das sich ergebende Naturstoff-Granulat verhält sich wie ein synthetischer Thermoplast und kann für die Herstellung von Formteilen aller Art nach entsprechend bekannten Verfahren (z.B. Spritzgießverfahren) zu Formteilen (z.B. verrottbare Blumenbehälter, Einweg-Gebrauchsgegenstände) weiterverarbeitet werden. Bei der Herstellung von Formteilen mit geringer Dichte ist es von größter Wichtigkeit, daß der inaktive Porenbildner im Granulat eingebunden ist und in gleichmäßiger Verteilung vorliegt. Dadurch wird erreicht, daß die porenbildende Reaktion erst bei der Herstellung der Formteile einsetzt und dabei endotherm verläuft.

Das Naturstoff-Granulat ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß es sich in Wasser innerhalb einer variierbaren Zeitspanne größtenteils auflöst. Damit unterscheidet es sich am deutlichsten von Gebrauchsgegenständen auf der Basis von synthetischen Kunststoffen, die bei anhaltendem Kontakt mit Wasser zur Quellung neigen, nicht aber zum Auflösen in der Lage sind.

30

Im Folgenden wird die Erfindung durch Beispiele, die in keiner Weise als beschränkend auf die Erfindung ausgelegt werden dürfen, weiter veranschaulicht:

**Beispiel 1 (Herstellung von Naturstoff-Granulat)**

In einer Zwangsmischanlage werden 500 g Strohfasern, 175 g Casein und 90 g Alkali-Lignin mit 110 g einer 2%igen Essigsäure bei einer Temperatur von +80°C und einem Druck von 0.1 bar vermischt, wobei sich ein pH-Wert von ca. 4 einstellt. Nach etwa 55 Sekunden ist die Zeitreaktion, die die Stereochemische Modifikation be-10 wirkt beendet und es werden 125 g Glycol zugegeben und das Gemisch zur Aufgabe in den Extruder vorbereitet. Das vorkonfektionierte Materialgemisch wird anschließend in die Einzugsöffnung eines Extruders gegeben und bei einer Temperatur von etwa +120°C zur Schmelze gebracht. Ansch-15 ließend wird mit einem Druck von etwa 180 bar die Schmelze aus einer Austrittsdüse gepresst, wobei ein Strang erzeugt wird, der nach Konditionierung mittels einer mechanischen Zerkleinerungsmaschine zu 900 g Naturstoff-Granulat weiterverarbeitet wird. Das vorliegende Naturstoff-20 Granulat wird anschließend in einem thermoplastischen Spritzgußverfahren zu den entsprechenden Formteilen weiterverarbeitet.

**25 Beispiel 2 (Herstellung von Naturstoff-Granulat)**

In die Einzugsöffnung eines Extruders werden 250 g Alkali-Lignin und 250 g Casein mit 600 g einer 30 2%igen Essigsäure aufgegeben und bei einer Temperatur von +80°C vermischt, wobei sich ein pH-Wert von ca. 5 einstellt. Es werden 400 g Wasser durch Abdampfen bei einer Temperatur von +120°C aus der Mischung entfernt. Anschließend werden 300 g 20%iges Natur-Latex und 200 g 35 Schilfgrasfasern zugegeben, wobei bei einer Temperatur von +120°C und einem Druck von 20 bar eine homogene Schmelze entsteht, die wie in Beispiel 1 erläutert, mit

einem Druck von 100 bar aus einem Düsenkopf herausgepreßt und zum entsprechenden Naturstoff-Granulat und anschließend zum Formkörper weiterverarbeitet werden kann. Man erhält etwa 1.1 kg des gewünschten Naturstoff-Granulats,

5 das sich durch hohe Reißfestigkeit und Stabilität auszeichnet.

Beispiel 3 (Herstellung von Naturstoff-  
10 Granulat)

In die Einzugsöffnung eines Extruders werden 400 g eines Alkali-Lignins, 400 g Casein und 800 g einer 2%igen Essigsäure aufgegeben und bei einer Temperatur von 15 +85°C vermischt, wobei sich ein pH-Wert von 4.8 einstellt. Diesem Gemisch werden bei einer Temperatur von +105°C und einem Druck von 30 bar 450 g 20%iges Natur-Latex, 50 g Schilfgrasfasern und 15 g Na-Bicarbonat zugegeben, wobei eine homogene Schmelze entsteht. Anschließend wird 20 die Schmelze, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einem Druck von 80 bar aus einem Düsenkopf herausgepreßt und zum entsprechenden Naturstoff-Granulat und anschließend zum Formkörper weiterverarbeitet. Man erhält etwa 2.1 kg des gewünschten Naturstoff-Granulats. Der im Granulat inkorporierte Porenbildner (Na-Bicarbonat) wird erst im Verlauf der thermoplastischen Weiterverarbeitung aktiviert, so daß sich auf diese Weise vorzugsweise dickwandige Formteile mit geringem Gewicht herstellen lassen.

25

30

Beispiel 4 (Herstellung von Naturstoff-  
Granulat)

In einer Zwangsmischvorrichtung werden 640 g 35 Strohfasern, 100 g Alkali-Lignin, 120 g Casein und 150 g einer 3%igen Essigsäure bei einer Temperatur von +85°C und einem Druck von 0.1 bar vermischt, wobei sich ein pH-

Wert von 4.5 einstellt. Nach 100 Sekunden ist die Zeitreaktion beendet und es werden 120 g Glycol zugegeben und das Gemisch zur Aufgabe in einem Extruder vorbereitet.

Das vorkonfektionierte Materialgemisch wird anschließend

5 in die Einzugsöffnung eines Extruders gegeben und bei einer Temperatur von +115°C und einem Druck von 430 bar aus einer Flachdüse herausgepreßt. Der durch erzeugte Flachstrang wird konditioniert und mit einer mechanischen Zerkleinerungsmaschine zu 1.1 kg Granulat verarbeitet, das

10 sich insbesondere zur Herstellung von Warmpress-Formteilen eignet.

**Ansprüche**

1. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
5 Granulat, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Lignin bzw.  
Lignin-Derivaten und Proteinen bzw. Protein-Derivaten  
hergestellt ist.
2. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
10 Granulat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Lignin bzw. die Lignin-Derivate als Pulver, oder in  
gelöster Form, verwendet werden.
3. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
15 Granulat gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß es bei Temperaturen von 90°C bis 130°C thermoplas-  
tisch zu Formkörpern verarbeitbar ist.
4. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
20 Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß das Lignin bzw. die Lignin-Derivate in  
einem Anteil von 15 bis 70 Gew.% vorliegen.
5. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
25 Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß das Lignin bzw. die Lignin-Derivate  
Alkali-Lignin (Kraft-Lignin) enthalten oder daraus be-  
stehen.
- 30 6. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
Granulat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Proteine bzw. die Protein-Derivate ein Proteid ent-  
halten oder daraus bestehen.
- 35 7. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch ge-

kennzeichnet, daß das Proteid ein Phosphoproteid, insbesondere Casein enthält oder daraus besteht.

8. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
5 Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Proteine bzw. die Protein-Derivate gemäß den Ansprüchen 6 und 7 und/oder das Lignin bzw. die Lignin-Derivate, gemäß den Ansprüchen 2, 4 und 5, das Produkt einer stereochemischen Modifikation durch Behandlung mit organischen Säuren, insbesondere Essigsäure sind.  
10

9. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Anteil von 0.1 bis 2.5 Gew.% inaktive porenbildende Additive enthält.  
15

10. Thermoplastisch verarbeitbares Natur-  
stoff-Granulat gemäß Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekenn-  
20 zeichnet, daß es einen Anteil von 1 bis 40 Gew.% Natur-  
kautschuk enthält.

11. Thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-  
Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Anteil von 1 bis 20 Gew.% Weichmacher enthält.  
25

12. Thermoplastisch verarbeitbares Natur-  
stoff-Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, da-  
30 durch gekennzeichnet, daß es einen Anteil von 0.5 bis 50 Gew.% ausschließlich mechanisch vorbehandelte Naturfas-  
ern, insbesondere Schilfgrasfasern enthält.

13. Thermoplastisch verarbeitbares Natur-  
stoff-Granulat gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekenn-  
35 zeichnet, daß es einen Anteil von 0.05 bis 10 Gew.% Farb-  
pigmente enthält.

14. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Naturstoff-Granulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 5 Ausgangsverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 mit einer flüchtigen organischen Säure vermischt werden, wobei sich ein pH-Wert von 3 bis 6 einstellt und bei einer Temperatur von +20 bis +90°C und einem Druck von 0.1 bis 60 bar die stereochemische Modifikation des Lignins bzw.
- 10 Lignin-Derivate und Proteine bzw. Protein-Derivate erfolgt, anschließend der Überschuß der flüchtigen organischen Säure bei einer Temperatur von +90 bis +120°C abgedampft wird und aus einer Austrittsdüse die Schmelze mit einem Druck von 50 bis 500 bar zu einem Stranggut
- 15 herausgepresst und zu einem Granulat weiterverarbeitet wird.

15. Verwendung des thermoplastisch verarbeitbaren Naturstoff-Granulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 zur thermoplastischen Herstellung von Formkörpern.

16. Formkörper enthaltend thermoplastisch verarbeitbares Naturstoff-Granulat gemäß einem der Ansprüche 1-15.

**GEÄNDERTE ANSPRÜCHE**

[beim Internationalen Büro am 14. Februar 1995 (14.02.95) eingegangen;  
ursprüngliche Ansprüche 1-16 durch neue Ansprüche 1-15 ersetzt (3 Seiten)]

1. Naturstoff-Granulat hergestellt aus Lignin und Proteinen bzw. Protein-Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß das Lignin Alkali-Lignin ist und daß das Naturstoff-Granulat thermoplastisch verarbeitbar ist.
2. Naturstoff-Granulat gemäß Anspruch 1, da-  
durch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen von 90°C  
bis 130°C thermoplastisch zu Formkörpern verarbeitbar  
ist.
3. Naturstoff-Granulat gemäß Anspruch 1 oder  
2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali-Lignin in einem  
Anteil von 15 bis 70 Gew.% vorliegt.
4. Naturstoff-Granulat gemäß Anspruch 1, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Proteine bzw. die Protein-  
Derivate ein Proteid enthalten oder daraus bestehen.
5. Naturstoff-Granulat gemäß einem der An-  
sprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Proteid  
ein Phosphoproteid, insbesondere Casein enthält oder da-  
raus besteht.
6. Naturstoff-Granulat gemäß einem der An-  
sprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Proteine  
bzw. die Protein-Derivate gemäß den Ansprüchen 4 und 5  
und/oder das Alkali-Lignin, das Produkt einer stereoche-  
mischen Modifikation durch Behandlung mit organischen  
Säuren, insbesondere Essigsäure sind.
7. Naturstoff-Granulat gemäß einem der An-  
sprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es einen  
Anteil von 0.1 bis 2.5 Gew.% inaktive porenbildende  
Additive enthält.

8. Naturstoff-Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Anteil von 1 bis 40 Gew.% Naturkautschuk enthält.

5

9. Naturstoff-Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Anteil von 1 bis 20 Gew.% Weichmacher enthält.

10

10. Naturstoff-Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Anteil von 0.5 bis 50 Gew.% ausschließlich mechanisch vorbehandelte Naturfasern, insbesondere Schilfgrasfasern enthält.

15

11. Naturstoff-Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Anteil von 0.05 bis 10 Gew.% Farbpigmente enthält.

20

12. Verfahren zur Herstellung eines Naturstoff-Granulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 mit einer flüchtigen organischen Säure vermischt werden, wobei sich ein pH-Wert von 3 bis 6 einstellt und bei einer Temperatur von +20 bis +90°C und einem Druck von 0.1 bis 60 bar die stereochemische Modifikation des Alkali-Lignins und Proteine bzw. Protein-Derivate erfolgt, anschließend der Überschuß der flüchtigen organischen Säure bei einer Temperatur von +90 bis +120°C abgedampft wird und aus einer Austrittsdüse die Schmelze mit einem Druck von 50 bis 500 bar zu einem Stranggut herausgepresst und zu einem Granulat weiterverarbeitet wird.

35

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali-Lignin als Pulver, oder in gelöster Form, verwendet werden kann.

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

14. Verwendung des Naturstoff-Granulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur thermoplastischen Herstellung von Formkörpern.

5

15. Formkörper enthaltend Naturstoff-Granulat gemäß einem der Ansprüche 1-11.

**IN ARTIKEL 19 GENANNTEN ERKLÄRUNG**

Zur besseren Abgrenzung gegenüber dem Stand der Technik wurden die eingereichten Ansprüche 1-16 durch die geänderten Ansprüche 1-15 ersetzt. Der nächstliegende Stand der Technik besteht unserer Einschätzung nach in CH-A-250 077 (Tibor Holzer).

Der Anspruch 1 der eingereichten Fassung wurde durch den geänderten Anspruch 1 ersetzt, wobei die Merkmale des ursprünglichen Anspruchs 5 in den Hauptanspruch übernommen wurden. Der Oberbegriff wurde dem nächstliegenden Stand der Technik angepasst und die dagegen neuen und erfinderischen Merkmale d.h. die "thermische Verarbeitbarkeit" des Granulates sowie die Verwendung von "Alkali-Lignin" zu dessen Herstellung wurde im kennzeichnenden Teil formuliert. Der ursprüngliche Anspruch 5 ist infolgedessen gestrichen worden.

Der ursprüngliche Anspruch 2 ist durch den Verfahrensanspruch 13 ersetzt worden, da er in erster Linie Verfahrenscharakter aufweist.

Die alten Ansprüche 3, 4 und 6 bis 16 sind durch die Ansprüche 2 bis 15 ersetzt worden. Die Änderungen stellen Anpassungen an den neuen Hauptanspruch dar.

Die ursprünglichen Ansprüche 15 und 16 (neue Ansprüche 14 und 15) sind darüberhinaus hinsichtlich der Bezugnahme korrigiert worden. Sie sind jetzt nur noch auf die neuen Stoffansprüche 1-11 bezogen.

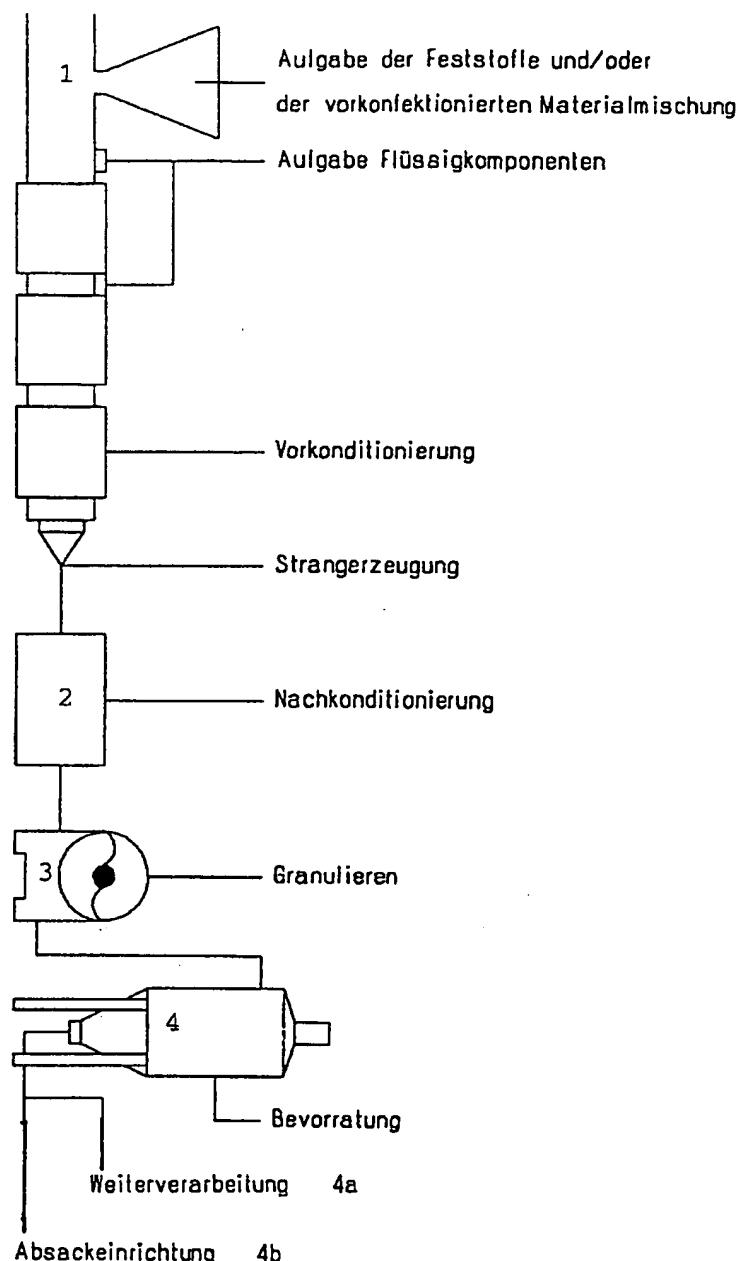


FIG. 1

Legende:

- 1 = Extruder mit apparativen Vorrichtungen
- 2 = Klimazone mit apparativen Vorrichtungen
- 3 = Granulierer mit apparativen Vorrichtungen
- 4 = Vorrats-Silo mit apparativen Vorrichtungen zur
- 4a= thermoplastischen Weiterverarbeitung mit apparativen Vorrichtungen
- 4b= Absackung/Verpackung mit apparativen Vorrichtungen

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/03131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08L97/00 C08L89/02 C08L97/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08L C08H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH,A,250 077 (TIBOR HOLZER) 18 May 1948  see page 1, line 12 - line 28 see page 2, line 35 - line 39 see page 3, line 56 - line 59 see page 1, line 62 - page 2, line 10 see claims 1,2 ----	1-7,11, 12,15,16
A	US,A,3 619 222 (E. E. WERLE) 9 November 1971 see claims ----	1,6,7,11
A	DE,A,27 15 501 (BISON-WERKE BÄHRE UND GRETEL GMBH & CO) 12 October 1978 see page 4, line 2 - line 23 ---- -/-	1,8,14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  17 November 1994	Date of mailing of the international search report  15.12.94
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Mazet, J-F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/03131

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 8, 22 February 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 61791, 'Developments in the production of biobased fiber/plastic alloys' see abstract &amp; POLYM. MATER. SCI. ENG., vol.67, 1992, USA pages 461 - 462 ROWELL R. M. -----</p>	1,8,14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/03131

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH-A-250077		NONE	
US-A-3619222	09-11-71	NONE	
DE-A-2715501	12-10-78	US-A- 4180412	25-12-79

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/03131

**A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C08L97/00 C08L89/02 C08L97/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C08L C08H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH,A,250 077 (TIBOR HOLZER) 18. Mai 1948  siehe Seite 1, Zeile 12 - Zeile 28 siehe Seite 2, Zeile 35 - Zeile 39 siehe Seite 3, Zeile 56 - Zeile 59 siehe Seite 1, Zeile 62 - Seite 2, Zeile 10 siehe Ansprüche 1,2 ---	1-7,11, 12,15,16
A	US,A,3 619 222 (E. E. WERLE) 9. November 1971 siehe Ansprüche ---	1,6,7,11
A	DE,A,27 15 501 (BISON-WERKE BÄHRE UND GRETEN GMBH & CO) 12. Oktober 1978 siehe Seite 4, Zeile 2 - Zeile 23 ---	1,8,14 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. November 1994	15. 12. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Mazet, J-F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03131

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 8, 22. Februar 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 61791, 'Developments in the production of biobased fiber/plastic alloys' siehe Zusammenfassung & POLYM. MATER. SCI. ENG., Bd.67, 1992, USA Seiten 461 - 462 ROWELL R. M. -----	1,8,14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH-A-250077		KEINE	
US-A-3619222	09-11-71	KEINE	
DE-A-2715501	12-10-78	US-A- 4180412	25-12-79